Влияние ориентационного беспорядка на прыжковую проводимость органических неупорядоченных полупроводников

В. А. Венедиктов[a], И. П. Звягин[b]

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полупроводников. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: [a] installero@physics.msu.ru, [b] zvyagin@phys.msu.ru

Статья поступила 24.06.2011, подписана в печать 27.06.2011

Модель прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка обобщена на системы с протяженными узлами. Нахождение проводимости неупорядоченных полупроводников с цепочечной структурой сведено к решению задачи протекания в системе случайно расположенных в пространстве отрезков при наличии распределения по длинам и углам ориентации. Задача протекания решалась методом Монте-Карло и методом, основанным на критерии связей. Получены зависимости порога протекания, определяющего проводимость, от длины включений и степени их ориентационного упорядочения («текстуры»). Показано, что проводимость экспоненциально возрастает с увеличением длин включений и убывает при ориентационном упорядочении системы.

Ключевые слова: органические полупроводники, неупорядоченные среды, прыжковая проводимость, ориентационное упорядочение, теория протекания.

УДК: 538.931. PACS: 72.80.Le.

Введение

Процессы переноса носителей заряда в полупроводниковых материалах с цепочечной структурой (органические полупроводники на основе легированных сопряженных полимеров, молекулярно допированные полимеры, полимерные композиты с включениями углеродных нанотрубок и т.д.) в последнее время привлекают к себе внимание, в частности в связи с возможностью их применения для создания тонкопленочных органических светодиодов и полевых транзисторов [1]. Некоторые из этих материалов обладают аномальными свойствами: например, проводящие полимеры при легировании обнаруживают переход к проводимости металлического типа. В диэлектрической фазе в широком диапазоне температур 1 K $< T <$ 300 K температурная зависимость проводимости этих материалов часто описывается выражением

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left\{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\gamma}\right\}, \qquad (1)$$

где показатель γ лежит в интервале $0.25 < \gamma < 1$, σ_0 — предэкспоненциальный множитель, который слабо зависит от температуры, а T_0 — характерная температура, которая может изменяться в зависимости от типа материала и условий получения материала [2, 3, 4]. Подобная температурная зависимость проводимости характерна для проводимости по примесям в кристаллических полупроводниках и для транспорта по локализованным состояниям в ряде аморфных материалов и указывает на прыжковый механизм переноса заряда по локализованным состояниям. Стандартный подход к рассмотрению электронного транспорта в неупорядоченных органических полупроводниках основан на теории прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, обусловленной туннелированием между случайно расположенными в пространстве точечными центрами локализации со случайными энергиями. Этот подход приводит к зависимости типа (1) (закон Мотта при $\gamma = 1/4$ и закон Шкловского–Эфроса при $\gamma = 1/2$).

Теория прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка обычно используется и при рассмотрении транспорта в неупорядоченных органических полупроводниковых полимерах. Ясно, однако, что такой подход в принципе не может описать ряда наблюдаемых особенностей проводимости, таких, как ее зависимость от локальной структуры материала. Так, проводимость полиацетилена уменьшается на несколько порядков при уменьшении характерной длины фрагментов полимерных цепочек (длины сопряжения), которую можно изменять, изменяя концентрацию дефектов или внедряя в образцы в качестве примесей молекулярные группы, например CH_2CO. Наблюдалась и зависимость проводимости от степени ориентационного упорядочения фрагментов полимерных цепочек или углеродных нанотрубок [6].

В настоящей работе проводится обобщение стандартной модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка на случай неточечных центров, в частности на системы, в которых центры локализации представляют собой протяженные квазиодномерные области.

Модель проводимости

Структура неупорядоченных органических полупроводников существенно зависит от их типа и способа их приготовления. Фрагменты полимерных цепочек могут быть расположены хаотично или сгруппированы в протяженные области, фибриллы, различного диаметра и длины, в которых фрагменты расположены близко друг к другу и ориентированы практически параллельно. Степень фибриллярности полимера (удельная доля полимерных цепочек в составе фибрилл), взаимное расположение фибрилл, цепочек в фибриллах, а также расположение дефектов в цепочках могут изменяться в зависимости от метода приготовления образца [1, 2].

Фрагменты полимерных цепочек являются областями локализации электронных состояний (центрами локализации); будем рассматривать проводимость за счет неупругого туннелирования (прыжков) между электронными состояниями различных фрагментов. Отметим, что, вообще говоря, электронные переходы, ответственные за проводимость, могут отвечать внутрицепочечным переходам, переходам между цепочками одной и той же фибриллы и переходам между цепочками разных фибрилл; относительная роль различных переходов определяется соответствующими вероятностями неупругого туннелирования, т. е. локальными геометрическими параметрами, конфигурацией фрагментов и соответствующими интегралами переноса.

Будем считать, что для темпов переходов между центрами i и j справедливо стандартное выражение [6]

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_0 \exp\{-\eta_{ij}\}, \qquad (2)$$

где Γ_0 — предэкспоненциальный множитель, $\eta_{ij} = 2R_{ij}/a$, R_{ij} — кратчайшее расстояние между фрагментами, a — длина затухания волновой функции в пространстве между фрагментами. Выражение (2) соответствует задаче R-протекания, когда характерная энергия прыжка меньше kT и темпы переходов слабо зависят от энергий состояний.

Квазиодномерный характер фрагментов определяет существенную зависимость проводимости как от длины сопряжения, так и от степени их ориентационного упорядочения (текстуры). Величины R_{ij} можно выразить через расстояния между центрами фрагментов, их длины и их ориентации, задаваемые углами между направлениями фрагментов и некоторым выделенным направлением, характеризующим их ориентационную упорядоченность (направлением преимущественной ориентации). В силу экспоненциальной зависимости темпа переходов (2) от длин туннелирования R_{ij}, основная зависимость проводимости от параметров системы определяется выражением стандартного вида [8]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-\eta_c\}, \qquad (3)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, $\eta_c = 2R_c/a$, R_c — порог протекания, минимальное значение допустимой длины туннелирования R, при которой в системе возникает бесконечный кластер связей (два фрагмента связаны, если расстояние между ними не превышает R).

Будем рассматривать систему случайно расположенных отрезков одинаковой длины L и будем характеризовать степень ориентационного беспорядка углом χ максимального отклонения направлений отрезков от направления преимущественной ориентации. В интервале $[-\chi, \chi]$ распределение по углам будем считать однородным. Тогда случай $\chi = 90°$ соответствует изотропной системе, когда все отрезки ориентированы случайно, а случай $\chi = 0°$ — полностью ориентационно упорядоченной системе отрезков.

Результаты численного расчета методом Монте-Карло

Для нахождения порога протекания R_c численно методом Монте-Карло решалась задача протекания в системе N случайно расположенных в пространстве отрезков длины L, угол ориентации которых равномерно распределен в интервале $[-\chi, \chi]$. На рис. 1 представлена зависимость порога R_c от длины отрезков для двумерной системы при различных значениях угла χ, характеризующего степень ориентационной упорядоченности.

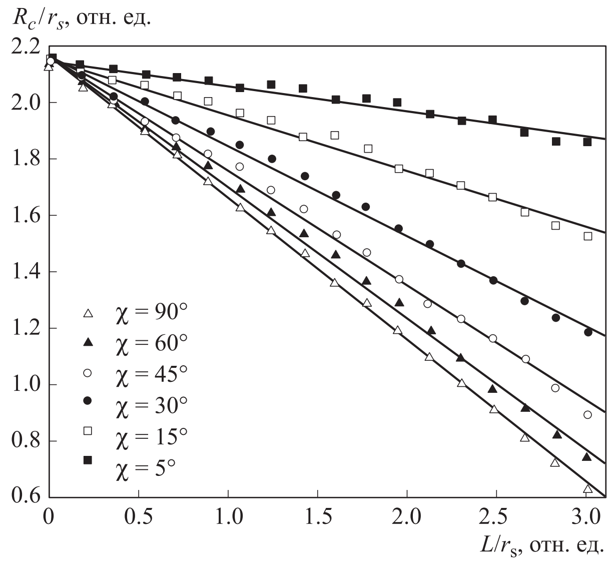

Рис. 1. Зависимость порога протекания R_c от длины отрезков при различных значениях угла χ. Значения по осям нормированы на величину среднего расстояния между центрами отрезков в системе $r_s = 1/\sqrt{N\pi}$, $N = 10^4$

Из рис. 1 видно, что увеличение длины отрезков приводит к монотонному уменьшению порога протекания в системе, причем зависимость порога от длины L проявляется сильнее в отсутствие ориентационного упорядочения отрезков. Зависимости R_c от L, приведенные на рис. 1, хорошо аппроксимируются линейными функциями вида

$$R_c = 2.16 r_s - B(\chi)L, \qquad (4)$$

где r_s — среднее расстояние между центрами отрезков, $B(\chi)$ — численный коэффициент, который меняется в интервале $[0.089, 0.502]$ и зависит от степени ориентационной упорядоченности системы.

Результаты расчета методом на основе критерия связей

Зависимость порога протекания R_c от параметров системы можно получить аналитически с помощью критерия связей, который был успешно использован для расчета порога протекания в задачах с точечными центрами [8]. Критерий связей основывается на предположении, что протекание в системе наступает, когда концентрация связей в системе достигает критического значения ν_c, которое для двумерных систем равно $\nu_c^{2d} = 4.5$ [9].

В настоящей работе расчет критического числа связей ν_c^{2d} для двумерной системы отрезков был проведен методом Монте-Карло. Значение критического числа связей ν_c^{2d} монотонно убывает при увеличении длин отрезков и практически не зависит от степени ориентационного упорядочения. При малых значениях длин отрезков ($L < r_s$) зависимость ν_c^{2d} от длин отрезков хорошо описывается выражением

$$\nu_c^{2d}(L) = 4.5 - 0.17\frac{L}{r_s}. \tag{5}$$

Несущественное (4% при изменении L от 0 до r_s) изменение среднего числа связей предполагает, что критерий связей можно обобщить на случай системы отрезков с произвольной ориентацией.

Тогда, как показано в приложении, зависимость среднего числа связей в двумерной системе отрезков от их концентрации n, длины L, угла χ, определяющего степень ориентационного беспорядка, и максимального расстояния R между отрезками, при котором они считаются связанными, имеет вид

$$\nu(n, L, \chi, R) = n\left(\pi R^2 + 4RL + L^2 f(\chi)\right), \tag{6}$$

где $f(\chi) = \frac{1}{\chi}\left(1 - \frac{\sin 2\chi}{2\chi}\right)$. Согласно критерию связей, $\nu(n, L, \chi, R_c) = \nu_c$, для двумерной системы получаем

$$R_c = \sqrt{\nu_c r_s + L^2\left(\frac{4}{\pi} - \frac{f(\chi)}{\pi}\right)} - \frac{2L}{\pi}, \tag{7}$$

где $r_s = \sqrt{1/(\pi n)}$ — среднее расстояние между центрами отрезков в системе.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены зависимости порога протекания от длины фрагментов, построенные на основе выражения (7). Из сравнения рис. 1 и рис 2. видно, что результаты расчетов методом Монте-Карло и на основе критерия связей находятся в качественном согласии. При малых длинах фрагментов $L < r_s$ порог протекания линейно уменьшается с увеличением длин отрезков. Это связано с увеличением вероятности образования связей между отрезками, поскольку при фиксированном R увеличение длины отрезка приводит к существенному увеличению площади, в которой может лежать центр другого отрезка так, чтобы отрезок все еще был связан с исходным.

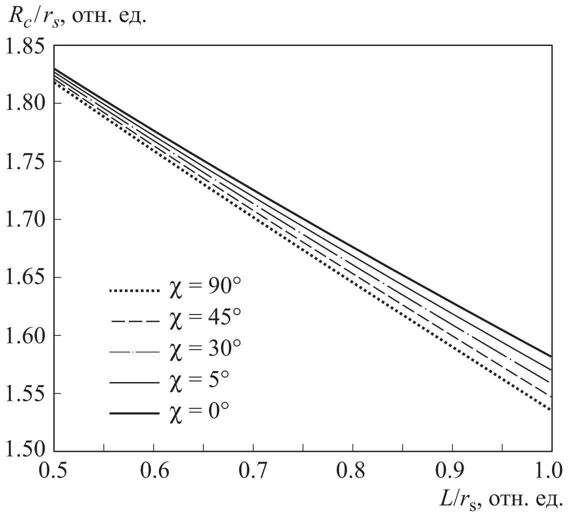

Рис. 2. Зависимость порога протекания R_c от длины отрезков при различных значениях угла χ, рассчитанная на основе критерия связей. Значения по осям нормированы на величину среднего расстояния между центрами отрезков в системе $r_s = 1/\sqrt{n\pi}$

Напротив, ориентационное упорядочение уменьшает концентрацию связей в системе, что приводит к уменьшению порога протекания R_c: зависимости, соответствующие меньшим углам χ, на рис. 1 и 2 находятся выше кривых, соответствующих большим углам χ. Зависимость от угла χ, однако, гораздо слабее, чем зависимость от длин отрезков.

Заключение

Таким образом, в системах с цепочечной структурой, полученных на основе сопряженных полимеров (легированных полимеров с высокой концентрацией примесей, молекулярных полимеров, а также полимерных композитов), прыжковый электронный транспорт можно описывать в рамках обобщенной теории прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. В рамках этого подхода основную зависимость проводимости можно получить, решая задачу R-протекания в системе случайно расположенных в пространстве отрезков (молекулярных фрагментов) со случайными ориентациями. Как результаты численного расчета порога протекания методом Монте-Карло, так и результаты, полученные на основе критерия связей, предсказывают экспоненциальное увеличение проводимости при увеличении длины фрагментов и ее экспоненциальное уменьшение при ориентационном упорядочении фрагментов.

Приложение. Расчет среднего числа связей в системе с ориентационным беспорядком на основе критерия связей

Пусть центры отрезков распределены в системе однородно с концентрацией n. Рассмотрим произвольный отрезок и свяжем с ним систему координат так, что направление отрезка совпадает с направление оси x, а центр отрезка лежит в начале координат O. Рассмотрим далее геометрическое место центров всех отрезков, ориентированных к данному под углом α, которые связаны с исходным (рис. 3). Площадь указанной фигуры (на рис. 3 закрашена светло-серым) равна сумме площадей образовавшегося параллелограмма $ABCD$ и двух частей, верхней и нижней, «отрезанных» параллелограммом от исходной фигуры. Сумма добавочных площадей равна площади R-оболочки исходного отрезка (на рис. 3 закрашена темно-серым) и равна сумме площадей круга радиуса R и прямоугольника со сторонами $2R$ и L. А площадь указанного параллелограмма можно получить, например, как произведение его стороны $CD = L$ на его высоту, длина которой равна удвоенной длине отрезка MK, опущенного из точки M перпендикулярно CD, и длина которого равна $\frac{L}{2}\sin\alpha + R$:

$$S = \pi R^2 + 2RL + 2L\left(\frac{L}{2}\sin\alpha + R\right) = \pi R^2 + 4RL + L^2\sin\alpha. \tag{8}$$

Таким образом, среднее число связей случайного отрезка с другими отрезками системы, ориентированными под углом α к данному, равно

$$\nu(\alpha) = n\left(\pi R^2 + 4RL + L^2|\sin\alpha|\right), \tag{9}$$

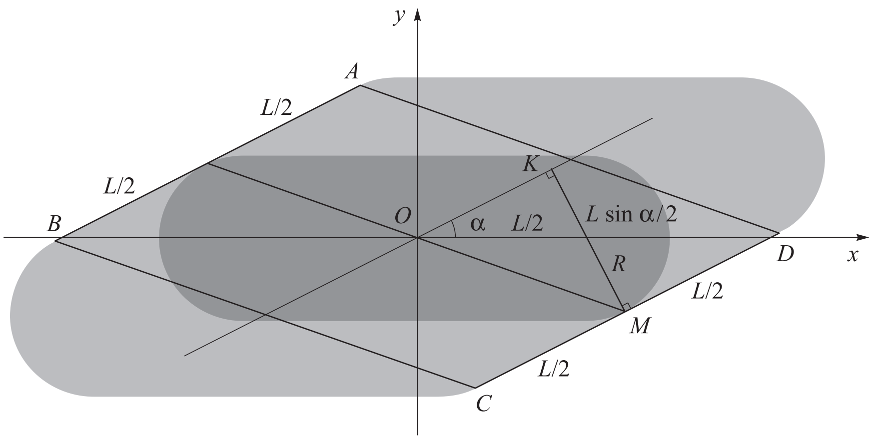

Рис. 3. К расчету зависимости среднего числа связей в системе произвольно расположенных отрезков со случайной ориентацией от их длины и степени ориентационного упорядочения

где модуль функции $\sin\alpha$ использован для обобщения выражения на случай отрицательных углов α. Если распределение углов α_i, которые образуют отрезки с осью X, представляет собой однородное распределение от $-\chi$ до χ, то для нахождения полного числа связей в системе необходимо усреднить выражение (9) по всем возможным углам ориентации первого и второго отрезка, учитывая, что если угол первого отрезка с осью X равен α_1, а второго — α_2, то угол второго отрезка относительно первого равен $\alpha_2-\alpha_1$. Тогда среднее число связей определяется выражением

$$\nu = \frac{1}{4\chi^2}\iint\limits_{-\chi}^{\chi} n\left(\pi R^2 + 4RL + L^2|\sin(\alpha_2-\alpha_1)|\right) d\alpha_1\, d\alpha_2 = = n\left(\pi R^2 + 4RL + L^2 f(\chi)\right), \quad (10)$$

где зависимость от распределения углов отрезков определяется функцией

$$f(\chi) = \frac{1}{4\chi^2}\iint\limits_{-\chi}^{\chi} |\sin(\alpha_2-\alpha_1)|\, d\alpha_1\, d\alpha_2 = \frac{1}{\chi}\left(1-\frac{\sin 2\chi}{2\chi}\right). \quad (11)$$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-02-00561).

Список литературы

1. *Kaiser A.B.* // Rep. Prog. Phys. 2001. **64**. P. 1.
2. *Roth S.* // Hopping Transport in Solids / Ed. by M. Pollak, B. Shklovskii. Amsterdam, 1991. P. 377.
3. *Roth S., Bleier H.* // Adv. Phys. 1987. **36**. P. 385.
4. *Putten D., Michels M.A.J.* // Phys. Rev. Lett. 1992. **69**. P. 494.
5. *Budrowski C., Przyluski J.* // Syn. Met. 1986. **16**. P. 291.
6. *Du F., Fischer J.E., Winey K.I.* // Phys. Rev. 2005. **B72**. P. 121404.
7. *Miller A., Abrahams E.* // Phys. Rev. Lett. 1960. **120**. P. 745.
8. *Звягин И. П.* Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984.
9. *Эфрос А.Л., Шкловский Б.И.* Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.

Effect of orientational disorder on hopping conductivity in disordered organic semiconductors

V. A. Venediktov[a], **I. P. Zvyagin**[b]

Department of Semiconductor Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: [a] *installero@physics.msu.ru,* [b] *zvyagin@phys.msu.ru.*

The model of variable range hopping is generalized to systems with extended sites. The calculation of the hopping conductivity of a disordered medium with chain structure is reduced to the percolation problem for a system of one-dimensional fragments with random distribution of lengths and orientations. Percolation problem is solved using the Monte Carlo method and the method based on the bonding criterion. Percolation threshold that determines the dependence of the conductivity on the fragment lengths and degree of their orientational ordering (texture) is calculated. It is shown that the conductivity increases exponentially with fragment lengths and decreases with orientational ordering.

Keywords: orientational disorder, disordered semiconductors, organic semiconductors, hopping conductivity, percolation theory, bonding criterion.
PACS: 72.80.Le.
Received 24 June 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

Сведения об авторах

1. Венедиктов Вадим Аркадьевич — аспирант, тел.: (495) 939-41-18, e-mail: installero@physics.msu.ru
2. Звягин Игорь Петрович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-37-31, e-mail: zvyagin@phys.msu.ru.